

Effect of pyrolysis temperature and pressing load on the densification of amorphous silicon carbide block

Young Jun Joo, Sang Hyun Joo and Kwang Youn Cho[†]

Fibrous Ceramics & Aerospace Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received November 12, 2020)

(Revised November 24, 2020)

(Accepted December 2, 2020)

Abstract In this study, an amorphous SiC block was manufactured using polycarbosilane (PCS), an organosilicon polymer. The dense SiC blocks were easily fabricated in various shapes via pyrolysis at 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C after manufacturing a PCS molded body using cured PCS powder. Physical and chemical properties were analyzed using a thermogravimetric analyzer (TGA), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and universal testing machine (UTM). The prepared SiC block was decomposed into SiO and CO gas as the temperature increased, and β -SiC crystal grains were grown in an amorphous structure. In addition, the density and flexural strength were the highest at 1.9038 g/cm³ and 6.189 MPa of SiC prepared at 1100°C. The manufactured amorphous silicon carbide block is expected to be applicable to other fields, such as the previously reported microwave assisted heating element.

Key words Polycarbosilane, SiC, Densification, Amorphous, 3-Point bending test

열분해 온도와 성형압력의 영향에 따른 비정질 탄화규소 블록의 치밀화

주영준, 주상현, 조광연[†]

한국세라믹기술원 세라믹섬유항공소재센터, 진주, 52851

(2020년 11월 12일 접수)

(2020년 11월 24일 심사완료)

(2020년 12월 2일 게재확정)

요약 본 연구에서는 유기 규소 폴리머(organosilicon polymer)인 폴리카보실란(polycarbosilane, PCS)을 사용하여 비정질 탄화규소 블록을 제조를 진행하였다. 다양한 형상의 치밀한 탄화규소 블록은 큐어링된 PCS 미세분말을 일축가압성형기를 통해 2~8 ton 하중을 가한 후 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C의 열처리 과정을 거쳐 제조되었으며, 물리적 화학적 특성 분석을 위해 열중량분석기(TGA), 주사전자현미경(SEM), 에너지분광분석법(EDS), 만능시험기(UTM)을 이용하였다. 제조된 탄화규소 성형체는 열분해 온도가 증가함에 따라 SiO와 CO 가스로서의 분해가 발생하였고, 비정질의 구조에서 β -SiC 결정입자가 성장함을 보였다. 또한, 밀도와 굴곡강도는 1100°C의 열분해 온도에서 제조된 탄화규소 성형체가 1.9038 g/cm³과 6.189 MPa으로 가장 높았다. 제조된 비정질 탄화규소 블록은 이전에 보고된 마이크로파 도움 발열체와 같이 다른 분야에 적용 가능할 것으로 기대된다.

1. 서론

일반적으로 탄화규소(SiC)는 우수한 기계적 물성과 함께 고온 내산화성, 내화학성, 내방사선, 그리고 내 플라즈마 등의 특성 때문에 분말, 단결정, 박막, 그리고 섬유와 같은 형태로 제조되어 극한 환경이 요구되는 산업에서 활발하게 적용되고 있다[1,2]. 하지만, 탄화규소는 대표적인 난소결성 재료 중 하나로서 보통 소결 조제와 함께

열간 정수압(hot isostatic pressing, HIP) 소결법, 가압소결법 또는 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS)법을 통해 제조되고 있다[3-7].

최근, 난소결성 세라믹 재료는 유기 규소 폴리머(organosilicon polymer)의 열분해를 통해 다양한 형상으로 쉽게 제조되고 있다. 실리콘 기반의 세라믹 전구체로는 polysiloxanes, polyborosiloxanes, polycarbosiloxanes, polyborosilazanes, polycarbosilane, 그리고 polysilylcarbodiimides 등이 대표적으로 알려져 있다[8-10]. 이러한 폴리머 전환 세라믹(polymer-derived ceramics, PDCs)은 일반적인 세라믹 소결체와 달리 소결 조제 없이 제조되

[†]Corresponding author
E-mail: kycho@kicet.re.kr

어 우수한 내산화성과 크립 저항성을 가진다. 또한, 폴리머에서 세라믹으로 전환되는 과정 중 세라믹 결정질은 수 나노 사이즈의 형태로 생성 및 성장하기 때문에 또 다른 특성이 나타난다[11]. 하지만, 이러한 PDCs는 고분자의 분해와 함께 결정질로 전환되기 때문에 형상을 유지하기 위해서는 큐어링과 같은 공정이 필수적으로 요구된다.

폴리카보실란(polycarbosilane, PCS)은 폴리머 전환 SiC를 제조하는데 있어 가장 많이 사용되는 전구체이다[12]. 주 사슬에 실리콘과 탄소를 가지고 곁 사슬에 알킬기(alkyl group)와 메틸기(methyl group)를 가지는 PCS는 불활성 분위기에서 고온 열처리에 의해 수소가 다양한 가스 형태로 제거되기 때문에 실리콘과 탄소만 남게 된다. PCS는 약 800°C 이상에서 비정질 세라믹으로 전환되며 β -SiC 결정 입자가 형성 및 성장하기 시작한다[13,14].

PCS의 큐어링 공정은 크게 산화 큐어링, 전자빔(electron beam, EB) 큐어링, 그리고 화학 기상 큐어링(chemical vapor curing, CVC)로 구분되어 적용되고 있다. 산화 큐어링은 공기 중에서 보통 200°C 이상에서 진행되며 실리콘과 실리콘 사이에 산소 원자가 가고 역할을 해준다[15]. EB 큐어링은 강력한 전자빔에 의해 PCS 구조에서 실리콘과 실리콘 사이에 라디칼 결합을 유도한다. 따라서, EB 큐어링은 불순물이 없는 고순도 SiC 섬유를 제조할 수 있다는 장점이 있지만 값비싼 전자빔 조사 장비가 요구된다는 단점이 있다[16]. 화학 기상 큐어링법은 다양한 가스가 가고 촉진제로서 사용되며 다른 큐어링법에 비해 낮은 온도에서 빠르게 큐어링할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 가고 촉진제가 최종 탄화규소 섬유에 불순물로서 남게 된다는 단점이 있다[17].

일반적으로 폴리머 전환 세라믹은 일반적으로 열분해를 통해 제조되기 때문에 고밀도의 3D 구조체를 만들기 어렵다고 알려져 있다[18]. 또한, 발열체로서 적용하고 있는 2D의 탄화규소 섬유 매트는 섬유 형상을 가지기 위해 분자량이 제어된 PCS를 요구한다는 단점이 있다. 따라서, 본 연구에서 고밀도 비정질 탄화규소 블록은 쉽게 제조하기 위해 섬유 제조 공정에서 주로 적용되는 큐어링 공정을 도입하고 일축가압성형의 가압력과 열분해 온도에 따라 제조 조건을 최적화하였다. 그리고 탄화규소 블록의 특징은 SEM-EDS, XRD, 밀도측정기 그리고 만능시험기 등으로 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. Preparation of cured PCS powder

탄화규소 전구체로서 PCS는 투비엠테크(ToBeM Tech.

Table 1
Characteristics of polycarbosilane as a ceramic precursor

M_n	M_w	DPI	T_s	T_m
1428	3311	2.31	160	190

M_n : number average molecular weight, M_w : weight average molecular weight, DPI: polydispersity, T_s : softening point, T_m : melting point

Co., Korea)에서 구매되었으며 자세한 특성은 아래의 Table 1과 같이 요약되었다.

본 연구에서 아이오딘을 사용한 화학 기상 큐어링은 저융점 PCS를 쉽고 빠르게 큐어링하기 위해 채택되었다[17]. 먼저, 벌크 PCS은 알루미늄 유발을 사용하여 분말 형태로 준비되었다. 그 다음에, PCS 분말은 균일한 큐어링을 위해 그라파이트 몰드에 고르게 분산시킨 후 아이오딘과 함께 120~180°C에서 열처리되었다. 큐어링 조건은 이전에 보고된 PCS 섬유를 큐어링하기 위한 조건과 동일하게 진행되었다[18].

2.2. Preparation of PCS pellet

아이오딘 큐어링된 PCS 분말은 산화를 방지하기 위해 열처리 후 즉시 1 mm, 3 mm, 그리고 5 mm의 직경을 가지는 지르코니아 볼과 함께 날진병에 준비되었다. 그리고 준비된 샘플은 24시간 동안 150~200 rpm으로 볼 밀을 진행하였다. 그리고 미세하게 분쇄된 PCS 분말은 1 mm와 0.5 μ m 시브를 사용하여 체 거름하였다.

곱게 분쇄된 PCS 분말은 일축가압성형기(3853-0, CARVER Inc., USA)를 사용하여 3D 형상의 성형체로 제조하였다. 모든 PCS 성형체는 2 g의 분말을 사용하여 2~8 ton의 다양한 하중에서 원형과 막대 형태로 준비하였다.

2.3. Conversion PCS pellet to SiC pellet

최종적으로 PCS 성형체는 불활성 분위기 하에서 각각 1100, 1200, 1300, 그리고 1400°C의 온도 조건으로 열분해하여 비정질 탄화규소 성형체로 전환되었다. 비정질 탄화규소 성형체를 제조하는 전반적인 공정은 Fig. 1과 같이 요약되었다.

2.4. Measurements

PCS와 아이오딘 큐어링된 PCS의 열분해 거동은 열중량분석기(TGA, STA449 F3, Netzsch, Germany)를 사용하여 측정되었다. 알루미늄 도가니에 준비된 10 mg의 측정 분말은 열중량 분석기에 장착한 후 30분 동안 안

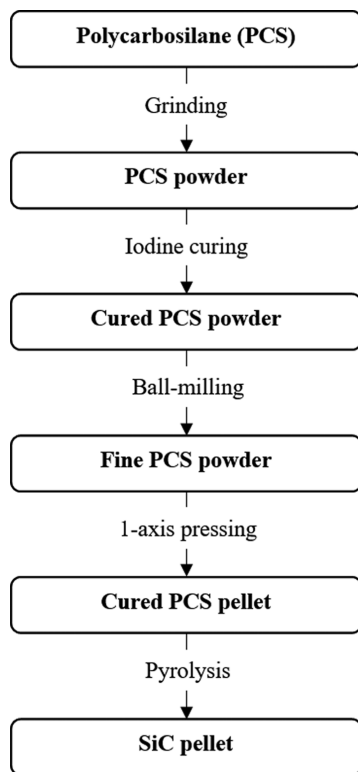


Fig. 1. The flow diagram of amorphous SiC pellets via the precursor route.

정화되었다. 그 다음, 열분해 거동은 불활성 분위기하에서 1600°C까지 분당 10°C의 승온속도로 측정되었다.

주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 에너지분광분석법(energy dispersive spectroscopy, EDS)은 JSM-7610F(JEOL, Japan)장비를 사용하여 측정하였으며, 측정 전 5초 동안 백금(Pt) 코팅을 진행하였다.

서로 다른 하중과 열분해 온도에서 제조된 각각의 탄화규소 성형체는 전자저울(HR-250A, A&D Company, Limited, Japan)을 사용하여 측정되었다. 건조 무게는 약 120°C에서 6시간 건조 후 측정되었으며, 수중 무게는 21°C의 물 온도에서 측정되었다. 그리고 포수 무게는 수중 무게 측정 후 물기를 제거하여 측정되었다. 따라서, 각각 측정된 건조, 포수, 그리고 수중 무게를 통해 탄화

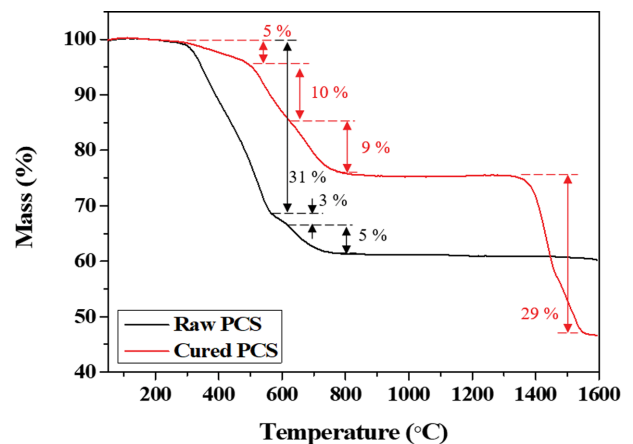


Fig. 2. Thermogravimetric curves of raw PCS and iodine-cured PCS.

규소 성형체의 밀도는 계산되었다.

3점 곡강도는 만능시험기(universal test machine, UTM)을 사용하여 측정되었다. 측정 샘플은 막대 형태로 제조된 시편을 사용하였으며 측정 전 시편의 폭(w)과 두께(t)는 측정되었다. 곡강도 측정은 300 mm의 간격을 가지는 지지대에 시편을 준비한 후 분당 10 mm의 속도로 실시되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 큐어링 전후 PCS에 대해서 온도에 따른 중량 변화를 보여준다. 고분자인 PCS를 불활성 분위기에서 열처리하게 되면 H_2 와 CH_4 의 가스 형태로 분해가 일어나며 세라믹으로 전환되게 된다. 그 결과, 큐어링이 진행되지 않은 PCS와 아이오딘 큐어링된 PCS는 크게 3번의 서로 다른 분해 거동을 보이며, 약 790°C에서 세라믹으로 완전히 전환되었다. 하지만, 아이오딘 큐어링된 PCS는 1차 열분해를 보이는 약 300~450°C의 온도 구간에서 가교 결합의 영향으로 분해되는 양이 25 wt%에서 5 wt%로 크게 감소하였다. 2차와 3차 열분해는 큐어링된 PCS에서 비교적 더 많은 분해가 발생하였다. 최종적

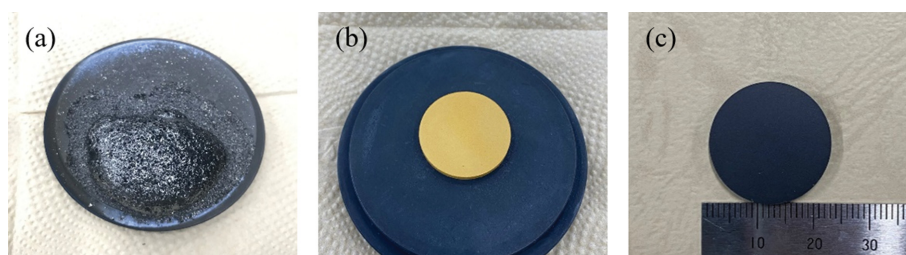


Fig. 3. Photographs of (a) converted SiC from PCS without curing process and (b) cured PCS and (b) converted SiC pellets from PCS with curing process.

으로 큐어링이 진행되지 않은 폴리카보시란과 아이오딘 큐어링된 PCS의 세라믹 수율은 각각 61 wt%과 76 wt%로 나타났다. 하지만, 큐어링이 진행된 PCS는 큐어링 공정 중에 첨가된 아이오딘과 산소 불순물이 분해됨에 따라 약 1350°C 이상에서 29 wt%의 중량 감소를 보였다.

Figure 3(a)는 큐어링이 진행되지 않은 PCS를 사용하여 성형체를 제조한 후 1300°C에서 열분해된 탄화규소를 보여준다. Figure 2의 TG 결과와 같이 약 39 wt%의 많은 중량 감소를 보이는 PCS는 열분해 동안에 가스 형태로 급격한 분해가 일어남에 따라 형상을 유지하고 못하고 부풀거나 다공성의 형상을 보였다. 하지만, 아이오딘 큐어링된 PCS 분말로 제조된 Fig. 3(b)의 성형체는 1300°C에서 열분해 후에도 Fig. 3(c)와 같이 원형의 형상을 유지하였다.

일반적으로 폴리머 전환 탄화규소 섬유는 열분해에 의해 세라믹으로 전환됨에 따라 가스 분해와 함께 수축이 진행되어 밀도와 기계적 강도가 변한다[19]. 따라서, 탄화규소 성형체는 서로 다른 하중으로 준비된 PCS 성형체를 각각 1100°C, 1200°C, 1300°C, 그리고 1400°C에서 열분해하여 제조되었다.

Figure 4의 SEM 이미지는 6 t의 하중에서 준비된 PCS 성형체를 1100°C, 1200°C, 1300°C, 그리고 1400°C에서 열분해를 통해 전환된 탄화규소 성형체의 파괴단면을 보여준다. 1100°C에서 열분해된 탄화규소 성형체는 비교적 치밀한 형상을 보였지만, Fig. 2의 TG결과와 같이 300~790°C에서 분해되는 가스 열분해 온도가 증가할수록 펠렛 내부에서 가스가 팽창하여 배출되어 균열이 더 크게 남는 것이 관찰되었다. 또한, 1400°C에서 제조된 탄화규소 성형체는 TG 결과의 4차 열분해에 의해 SiO와 CO 가스가 방출됨에 따라 색이 회색으로 변했다[20,21].

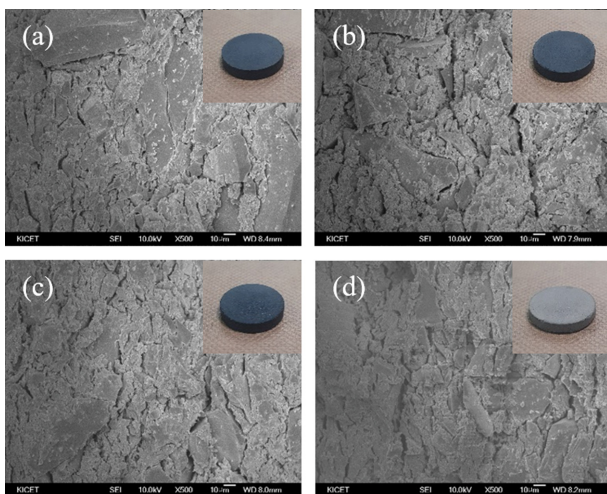


Fig. 4. SEM images of polymer-derived SiC block fabricated at (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and (d) 1400°C; Inset images showed the photograph of SiC pellets.

Table 2
EDS results of polymer-derived SiC pellets fabricated at 1100°C, 1200°C, 1300°C 1400°C

Pyrolysis temperature	Element (wt%)				Total
	Si	C	O	I	
1100°C	33.48	45.72	16.07	4.73	100
1200°C	36.06	44.02	15.94	3.99	100
1300°C	39.96	43.86	14.54	1.54	100
1400°C	43.62	50.37	6.01	-	100

Table 2는 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C에서 제조된 탄화규소 성형체의 EDS 결과를 보여준다. 1100°C에서 제조된 탄화규소 성형체는 약 16%의 비교적 많은 산소 함량과 아이오딘 함량을 보여주었다. 열처리 온도가 1200°C, 1300°C인 조건에서는 기존의 1100°C 조건보다 미약하게 온도가 증가함에 따라, 탄화규소의 함량이 증가하고 아이오딘의 함량이 감소하는 경향을 보였다. 그리고, 1400°C에서 제조된 탄화규소 성형체는 아이오딘이 완전히 분해되었으며 Fig. 2에서 나타났듯이 SiO와 CO 가스로의 분해에 의해 산소 함량이 약 6%로 감소되었다.

Figure 5는 서로 다른 열분해 온도에서 제조된 탄화규소 성형체의 XRD 패턴을 보여주며, 36°, 42°, 60°, 72°, 그리고 76°는 각각 β-SiC 상의 (111)면, (200)면, (220)면, (311)면, 그리고 (222)면을 의미한다. PDCs는 폴리머로부터 시작되기 때문에 불순물 상의 분해를 통해 비정질의 구조체에서 결정질이 형성되고 성장하는 과정을 가진다[20]. 따라서, 1300°C까지 제조된 탄화규소 성형체의 피크는 비교적 넓게 형성된 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 보여주며, 열분해 온도가 증가함에 따라 β-SiC 상에 대한 강도가 서서히 증가했다.

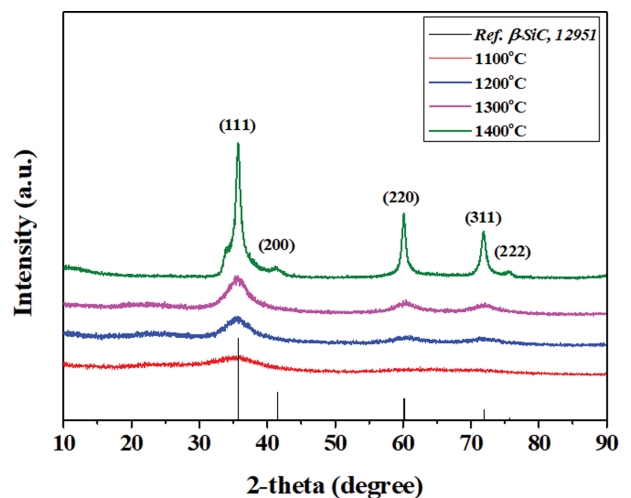


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of polymer-derived SiC pellet depending on the pyrolysis temperatures.

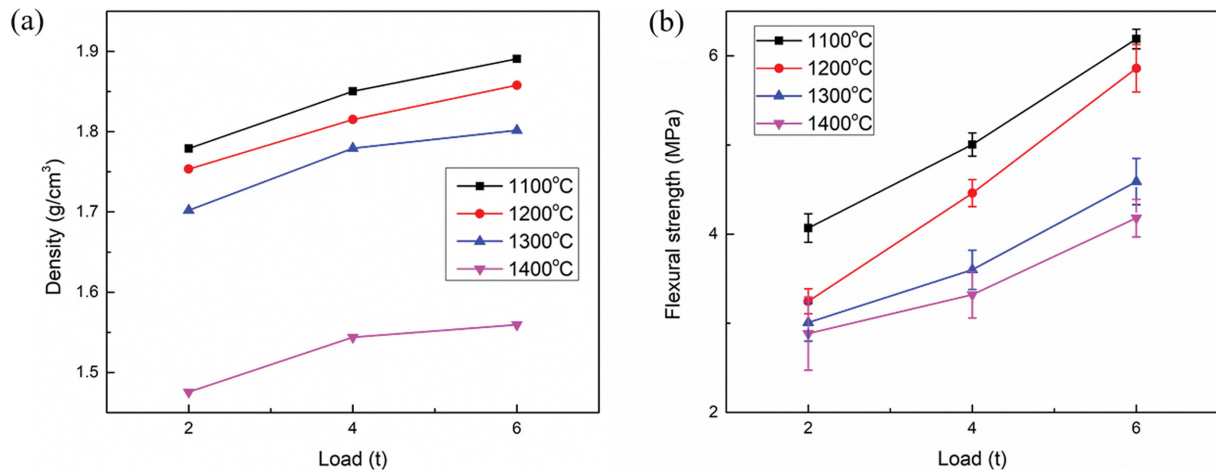


Fig. 6. (a) Density of polymer-derived SiC blocks depending on the pressing loads (b) flexural strength depending on the pressing loads.

하지만, 1400°C에서 제조된 탄화규소 성형체는 가스 분해와 결정화가 진행됨에 따라 피크의 반치폭이 급격히 감소하고 (200)면과 (220)면이 추가적으로 관찰되었다.

Figure 6의 그래프는 서로 다른 하중과 온도에 따른 탄화규소 성형체의 밀도를 보여준다. 성형체의 밀도 및 강도는 6t의 하중에서 1100°C로 열분해 되었을 때 1.9038 g/cm³, 6.189 MPa로 가장 높은 밀도 및 강도를 보였다. 탄화규소 성형체의 밀도 및 강도는 PCS 성형체의 제조 하중이 증가함에 따라 증가했지만, 열분해 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하다가 1400°C의 열분해 온도에서 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 따라서 1100°C 열분해 조건의 폴리카르보실란 블록이 가장 치밀하게 제조되었음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 약 61%의 세라믹 수율을 가지는 PCS를 3D 형상의 탄화규소 성형체로 전환시키기 위해 큐어링 공정을 성형 단계 전에 도입하고 다양한 조건에서 탄화규소 성형체를 준비하였다. EDS와 XRD 결과에서 폴리머 전환 탄화규소 성형체는 열분해 온도가 증가함에 따라 산소와 아이오딘 함량이 주로 감소하며 β-SiC 결정 입자가 성장하여 좁은 반치폭을 보였다. 이는 이전에 보고된 바와 같이 산소 불순물이 지속적으로 분해됨을 의미하며 블록의 강도 및 밀도 감소에 영향을 주었다. 따라서, 밀도와 굴곡강도는 1100°C의 열분해 온도에서 제조된 탄화규소 성형체가 1.9038 g/cm³과 6.189 MPa으로 가장 높은 치밀도를 보이다가 열분해 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 또한, 비정질 탄화규소 블록 또한 이전에 보고한 바와 같이 섬유와 마찬가지로 마이크로파 도움 발열체로서의 적용이 기대된다.

References

- [1] S. Sugiyama and M. Togaya, "Phase relationship between 3C- and 6H-silicon carbide at high pressure and high temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 3013.
- [2] I. National and D. Recherche, "Silicon carbide ceramics-1", 1st ed., S. Sömiya and Y. Inomata, Ed., Vol. 3 (Springer, Netherlands, 1991) p. 13.
- [3] S. Prochazka and R.M. Scanlan, "Effect of boron and carbon on sintering of SiC", *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 1.
- [4] H. Werheit and K.A. Schwetz, "Comparative optical investigations of sintered and monocrystalline black and green silicon carbide (SiC)", *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 580.
- [5] S. Jihong, J. Dongliang and P. Greil, "Hot isostatic pressing of presintered silicon carbide ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 7 (1991) 243.
- [6] L.K.L. Falk, "Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997) 983.
- [7] J. Li, X. Ren, Y. Zhang and H. Hou, "Silicon carbide low temperature sintering: The particle size effect of raw materials and sintering additive", *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 035601.
- [8] H. Ichikawa, "Polymer-derived ceramic fibers", *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (2016) 335.
- [9] T.F. Cooke, "Inorganic fibers—A literature review", *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2959.
- [10] W.H. Gloor, "Inorganic fibers-formation and properties", *Text Res. J.* 1 (1966) 626.
- [11] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel and G.D. Sorarù, "Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1805.
- [12] H.Q. Ly, R. Taylor, R.J. Day and F. Heatley, "Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part I. Characterisation of PCS and curing products", *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4037.
- [13] H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura and Y. Hasegawa, "Synthesis of continuous

- silicon carbide fibre Part 5 Factors affecting stability of polycarbosilane to oxidation”, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 4352.
- [14] Y. Hasegawa, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre Part 6 Pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre”, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1177.
- [15] H. Ichikawa, F. Machino, H. Teranishi and T. Ishikawa, “Silicon-based polymer science”, 1st ed., J.M. Zeigler and F.W.G. Fearon, Ed., Vol. 224 (*Advances in Chemistry*, Washington, 1989) p. 619.
- [16] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura and T. Seguchi, “Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation: II, free radical reaction”, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1849.
- [17] J. Hong, K.Y. Cho, D.G. Shin, J. Il Kim, S.T. Oh and D.H. Riu, “Low-temperature chemical vapour curing using iodine for fabrication of continuous silicon carbide fibres from low-molecular-weight polycarbosilane”, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2781.
- [18] S. Cao, J. Wang and H. Wang, “Formation mechanism of large SiC grains on SiC fiber surfaces during heat treatment”, *CrystEngComm.* 18 (2016) 3674.
- [19] J.S. Hong, K.Y. Cho, D.G. Shin, J.I. Kim and D.H. Riu, “Iodine diffusion during iodine-vapor curing and its effects on the morphology of polycarbosilane/silicon carbide fibers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 42687.
- [20] Y.J. Joo, K.Y. Cho and C.J. Kim, “Effect of pyrolysis temperature on heat-generating behavior and morphology of SiC fiber mats”, *J. Ceram. Process. Res.* 20 (2019) 563.